Ueber Ozomolybdate

und

zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdaens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm C. Nagel.

München 1898.

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

Ueber Ozomolybdate

und

zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdaens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm C. Nagel.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

München 1898.

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

Theoretischer Teil und Einleitung.

Schon vor längerer Zeit ist die Beobachtung publiziert worden, dass Molybdaensäure und saure Molybdate mit Wasserstoffsuperoxyd tief gelb gefärbte Lösungen geben[1]), und es hat Bärwald[2]) zuerst versucht, die dabei entstehenden Körper kristallisiert zu erhalten. Er verfuhr zunächst in der Weise, dass er gewöhnliches Ammonmolybdat, sowie das entsprechende Kaliumsalz in Wasserstoffsuperoxyd löste, eindunsten liess und die erhaltenen Kristalle analysierte. Die von ihm aufgestellten Formeln waren aber so komplizierte, dass seine Angaben kaum beachtet wurden; für das Ammonium- und Kaliumsalz fand er $18MoO_3 . 14NH_3 . 3H_2O_2 . 18H_2O$ resp. $16MoO_3 . 6K_2O . 4H_2O_2 . 13H_2O$. Wie man sieht, nimmt Bärwald an, dass das Wasserstoffsuperoxyd als solches, ähnlich wie Kristallwasser, in seinen Salzen vorhanden sei.

Die Versuche von Bärwald wurden später in genau analoger Weise von Péchard[3]) wiederholt und

---

[1]) Werther, Journ. pr. Chem. (1870) 83, 198. Schönn, Zeitschr. anal. Chem. (1870) 9, 41 u. 311.

[2]) Dessen Inaugural-Dissertation: „Beiträge zur Kenntnis des Molybdaens" (Berlin 1885).

[3]) Compt. rend. 112,720 und Ann. Chim. Phys. (1893) 28, 537.

zwar mit dem Erfolge, dass er zu äusserst einfachen Formeln für die in Frage stehenden Körper gelangte. Nach seinen Publikationen liegen nämlich Analoga der Persulfate vor, und er gibt für beide Salze die Formeln $KMoO_4 . 2H_2O$ resp. $NH_4MoO_4 . 2H_2O$ an. Später wurden die beiden Salze nochmals dargestellt, und zwar von Möller;[1]) derselbe hat, allerdings nach einer veralteten und längst als unbrauchbar erkannten Methode[2]) Molybdaenbestimmungen ausgeführt, Péchards Formeln bestätigt und zugleich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nach Waldens Valenzregel bestimmt, dass die Uebermolybdaensäure analog der Ueberschwefelsäure zweibasisch ist, also die Formel $H_2Mo_2O_8$ besitzt. Damit schien alles in der schönsten Ordnung, umsomehr, als Péchard in der zweiten der oben citierten Abhandlungen eine ganze Reihe von vorzüglich stimmenden Analysen angibt, und es sind infolgedessen die Angaben der beiden letztgenannten Chemiker in die meisten neueren Lehrbücher aufgenommen worden.[3])

Beim Durchlesen der citierten Arbeiten fällt zunächst auf, dass die kristallographischen Angaben einigermassen von einander abweichen. Péchard hat sein Ammoniumsalz von Dufet[4]) messen lassen; dieser überaus zuverlässige und geübte Kristallograph fand folgende Konstanten:

Monoklin, $a : b : c = 1{,}46822 : 1 : 1{,}02585$

$\beta = 105^0\ 45'\ 40''$.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. (1893) 12, 555.

[2]) Reduktion der Säure zu Dioxyd.

[3]) Richter's Lehrbuch der anorg. Chemie (8. Auflage) S. 456.

[4]) Zeitschr. Krystallogr. (1894) 22, 594.

Als Formel ist $NH_4MoO_4 . 2H_2O$ angegeben. Das von Möller erhaltene Salz hat Fock[1]) untersucht; obwohl nun jener genau nach Péchard's Angaben arbeitete, fand dieser ganz andere Zahlen als Dufet, nämlich;

Monoklin, a : b : c = 0,4693 : 1 : 0,2956

$\beta = 112^0\ 39'\ 30''$.

Allerdings ist in der Fock'schen Arbeit als Formel NH_4MoO_4, also wasserfreies Salz, angegeben, doch dürfte dies wohl auf einen Schreibfehler zurückzuführen sein.

Nun existiert aber noch eine dritte Messung des Ammoniumpermolybdates, nämlich diejenige Bärwald's. Trotzdem dessen Formel von der Péchard's völlig verschieden ist, findet er genau dieselben kristallographischen Konstanten wie Dufet, nämlich:

Monoklin, a : b : c = 1,4727 : 1 : 1,0268

$\beta = 105^0\ 28'$.

Die geringen Differenzen sind selbstredend auf Beobachtungsfehler zurückzuführen. Es leuchtet also ein, dass Péchard und Bärwald denselben Körper unter den Händen gehabt haben, obwohl ihre Analysen ausserordentlich differieren:

	Péchard		Bärwald	
MoO_3	67,31	67,27 %	79,46	79,44 %
$(NH_4)_2O$	12,11	12,18 %	11,18 %	
O	3,74	3,74 %	1,47 %	

und es folgt daraus ohne weiteres, dass wenigstens eine der Angaben unrichtig sein muss.

Auf der anderen Seite findet man da, wo nach den Analysenresultaten Indentität der Körper ange-

[1]) Ebendaselbst 22, 32.

nommen werden sollte, gänzlich sich widersprechende kristallographische Angaben, und es schien daher nötig, die Sache einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Das Resultat war ein sehr merkwürdiges; dass nämlich von allen bis jetzt publizierten Analysen übermolybdaensaurer Salze nicht eine einzige den wirklichen Thatsachen entspricht.

Als ich versuchte, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdate P é c h a r d's sogenannte Permolybdate herzustellen, erhielt ich eine ganze Reihe meist schön kristallisierter Körper, deren Farbe von orangerot bis gelb wechselte. Bei diesen Salzen fiel mir nun zunächst auf, dass in denselben das Verhältnis von Sauerstoff zu Molybdaensäure durchaus kein konstantes war, wie es doch sein musste, wenn eine Uebermolybdaensäure von einheitlicher Zusammensetzung existierte. Es stellte sich nämlich im Laufe der Untersuchung heraus, dass in den durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdate erhaltenen Salzen der Sauerstoffgehalt wechselte, und zwar war je nach der Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung und der Natur des angewandten Molybdates das Verhältnis von Sauerstoff zu Molybdaensäure ein anderes. In keinem Falle aber fand ich dasselbe gleich 1:2, wie es P é c h a r d seinen Permolybdaten, die den Persulfaten analog konstituiert sein sollen, zuschreibt.

Auch das Verhältnis von Basis zu Säure wurde niemals den Permolybdaten P é c h a r d's entsprechend gefunden, sondern es kehrten in den neuen Körpern im allgemeinen dieselben Verhältnisse von Basis zu Säure wieder, welche in den als Ausgangsmaterial dienenden Molybdaten vorhanden gewesen waren. Nach diesen

Resultaten war es klar, dass von einer einheitlichen Permolybdaensäure nicht die Rede sein konnte, und dass also Körper von der Formel NH_4MoO_4 (Péchard) und $(NH_4)_2 Mo_2O_8$ Möller nicht existieren. Es fragte sich nun, welche Konstitution diesen sauerstoffreichen Molybdaten zugeschrieben werden musste.

Zunächst neigte ich zur Anschauung Bärwald's, dass in den Körpern einfach Wasserstoffsuperoxyd als solches enthalten sei, und zwar in einer Form wie Krystallwasser in Salzen. Es spricht vieles zu Gunsten einer solchen Annahme; vor allen Dingen zeigen die Salze in wässriger Lösung sämmtliche Reaktionen des Wasserstoffsuperoxydes, allerdings in mehr oder weniger abgeschwächtem Masse. Es wurde beispielsweise folgendes beobachet.

1. Mit $KMnO_4$ in saurer Lösung reagieren die Körper unter lebhafter Sauerstoffentwicklung genau wie Wasserstoffsuperoxyd, sodass diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs benutzt werden konnte.

2. Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht die bekannte Blaufärbung durch Ueberchromsäure, durch Aether extrahierbar; dann sehr bald Reduktion zu Chromisalz. Am besten gelingt der Versuch beim Erwärmen der Lösungen.

3. Die bekante Reaktion auf H_2O_2 mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat, Anilin und Oxalsäure (rotviolette Färbung) geben diese Körper auch, allerdings erst beim Erwärmen.

4. Ausserordentlich empfindlich sind die Salze gegen Alkalien. Man braucht nur einen Tropfen Kalilauge, Ammoniak oder dergleichen zuzufügen, um sofortige

Entfärbung unter lebhafter Sauertoffentwicklung herbeizuführen. Auch dieses Verhalten erinnert an das Wasserstoffsuperoxyd.

Gegen die Annahme von H_2O_2 in Krystallwasserform dagegen spricht die gelbe Farbe der Lösungen, welche beweist, dass auch in Lösung der Sauerstoff an Molybdaensäure gebunden ist; den Beweis dafür lieferte folgender von mir angestellter Versuch:

Eine feingepulverte Portion des Salzes $3\ (NH_4)_2\ O.7\ MoO_4.\ 12\ H_2O$ wurde auf Thon über Phosphorpentoxyd im Exsiccator im Vakuum drei Wochen lang aufbewahrt und nach Ablauf dieser Zeit analysiert. Es stellte sich heraus, dass vor allem das Verhältnis von O : Mo konstant geblieben war; der Körper enthielt 8,54% O und 75,45% MoO_3. Dagegen war Ammoniak und Wasser fortgegangen; der H_2O-Gehalt war zurückgegangen auf 4,68%, was nicht hinreicht, um das Vorhandensein des Sauerstoffs in Form von H_2O_2 zu erklären.

Die einzige Annahme, welche die Zusammensetzung und die Reaktionen in genügender Weise erklärt, ist die, dass in der Molydaensäure Sauerstoffatome einfach ersetzt werden durch labile Sauerstoffdoppelatome, wie man durch folgendes Schema ausdrücken könnte:

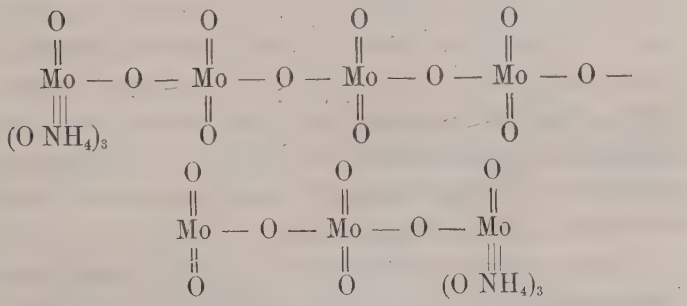
$$\begin{matrix} O-H \\ | \\ O-H \end{matrix} + O = MoO_2 =$$

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} > Mo\ O_2 + H_2\ O$$

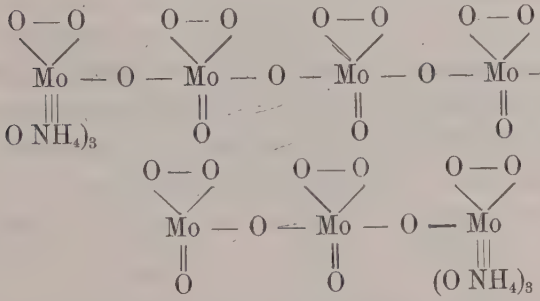
Analog verläuft die Einwirkung bei den Salzen. Als Beispiel hierfür mögen aus der Reihe der darge-

stellten Körper die Ammoniumsalze dienen. Für die Konstitution derselben könnte man sich folgende Schemata denken, die das, was ich meine, deutlich machen:

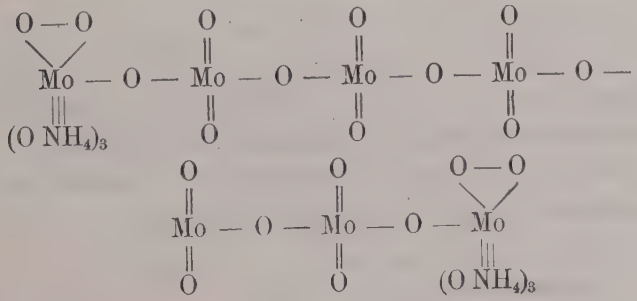
1. Gewöhnliches Molybdat:



2. Sieben Sauerstoffatome gegen Sauerstoffdoppelatome $= O_2$ ausgetauscht:

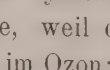


3. Zwei Sauerstoffatome gegen $= O_2$ ausgetauscht:



Dass diese Körper in der That dem Wasserstoffsuperoxydtypus angehören, beweist ihre leichte Reduzierbarkeit durch Permanganat und speziell durch Silberoxyd; sie reagieren damit fast so energisch wie H_2O_2 selbst. Besonders wichtig ist der Umstand, dass die Sauerstoffatome der MoO_3 in den Salzen gewissermassen successive ersetzt werden hönnen durch Doppelatome. Ein und dasselbe Salz gibt Körper von verschiedenem Sauerstoffgehalt bei sonst gleicher Zusammensetzung, je nachdem es mit verdünntem oder konzentriertem H_2O_2 behandelt wird.

Da der Name „Permolybdat" eine bestimmte Oxydationsstuffe des Molybdaens bezeichnet, von der aber nach meinen Untersuchungen nicht wohl die Rede sein kann, so erschien es wünschenswert, einen besonderen Ausdruck für das Sauerstoffdoppelatom anzuwenden. Ich bediene mich der Sylben „Ozo" und nenne meine Körper Ozomolybdate, weil die O-Atome in denselben so gebunden sind wie im Ozon; man kann die Substanzen auffassen als Ozon, in welchem ein O-Atom ersetzt ist durch den zweiwertigen Molybdaensäure = oder Molybdatrest:



Für die Oxyde vom Wasserstoffsuperoxydtypus hat M. Traube[1]) die Bezeichnung „Holoxyde" vorgeschlagen, und ich hätte gerne diesen Namen auch auf meine Körper angewendet; allein die Ansicht Traube's, für welche die obige Bezeichnung ein Ausdruck ist, scheint mir nicht einwandfrei, wie dies auch Piccini[2])

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1116 und 26, 1476.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 169.

schon ausführlich auseinandergesetzt hat. Traube meint, es könne sich das Sauerstoffmolekül genau so anlagern wie das Sauerstoffatom und vergleicht die Verbindungen des ersteren ausdrücklich mit den Doppelmolekülen Al_2Cl_6 und As_4O_6. Zur Annahme solcher „Molekülatomverbindungen", wie Traube sich ausdrückt, liegt gar kein Grund vor. Wozu annehmen, dass das Sauerstoffatom, und zwar nur im Molekül, drei Valenzen besitzt, von denen zwei zur doppelten Bindung beider Sauerstoffatome untereinander, die dritte, weit schwächere, dazu dient, das Molekül mit anderen Elementen zu verbinden? Da Traube's Ansicht, soviel wir wissen, bei den Chemikern wenig Anklang gefunden hat, so will ich darauf nicht näher eingehen. Ueberdies wäre die Bezeichnung von Traube für unsere Zwecke zu unpraktisch.

Die beiden, oben erwähnten Ammoniumsalze würden nun folgende Namen erhalten:

1. $3\,(NH_4)_2O\ 7\ MoO_4\ .\ 12\ H_2O$ = Ammoniumheptozoheptamolybdat.
2. $3\,(NH_4)_2O\ .\ 5\ MoO_3\ .\ 2\ MoO_4\ .\ 6\ H_2O$ = Ammoniumdiozoheptamolybdat.

In derselben Weise werde ich die im Folgenden beschriebenen Körper benennen, nachdem ich zunächst über die Methoden, welche ich bei der Analyse derselben anwandte, berichtet habe.

Analytische Methoden.

Das Molybdaen wägt man am besten als Trioxyd. Wenn Ammoniumsalze vorliegen, genügt einfaches Erhitzen mit dem Bunsenbrenner, wobei reines Molybdaentrioxyd zurückbleibt; die Temperatur darf natürlich Rotglut nicht erreichen.

Bei den Alkalisalzen habe ich das Molybdaen als Trisulfid gefällt und dieses durch längeres, vorsichtiges Rösten in MoO_3 übergeführt, eine Methode, welche von Friedheim herrührt und äusserst genaue Resultate liefert. Man führt die Operation am besten im Goochtiegel aus.

Péchard trennte die Molybdaensäure von den Alkalien durch Erhitzen der trockenen Substanz im Salzsäurestrom auf 300—500°; alles Molybdaen verflüchtigt sich als $MoO_3 . 2HCl$, und die Chloride der Alkalien bleiben zurück. Von der Anwendbarkeit dieser Methode habe ich mich überzeugt und gute Resultate erhalten; sie wurde in einzelnen Fällen zur Bestimmung der fixen Alkalien benutzt. Es ist bei diesem Verfahren notwendig, das Glühen längere Zeit fortzusetzen, da die letzten Spuren der Molybdaensäure nicht leicht zu entfernen sind. Für nicht hinreichend glühbeständige Chloride, wie z. B. Caesiumchlorid, konnte diese Trennungsmethode daher nicht in Anwendung gebracht werden.

Der Sauerstoff lässt sich, wie schon Baerwald fand, ganz bequem durch Titrieren mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmen; die Ozomolybdate reagieren nämlich, wie ich bereits früher erwähnte, mit Uebermangansäure genau wie Wasserstoffsuperoxyd.

Es wird die Chamäleonlösung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung entfärbt, und die Endreaktion ist ganz scharf. Péchard bestimmte den Sauerstoff volumetrisch nach Erhitzen der Substanz im Vakuum; diese unnötig komplizierte Methode habe ich nicht probiert, wohl aber mich von der Richtigkeit der Permanganatmethode überzeugt, indem ich die Analysen mehrfach jodometrisch kontrollierte: das mit Salzsäure entwickelte Chlor wurde in angesäuerte Jodkaliumlösung geleitet und das Jod titriert. Die Uebereinstimmung war völlig befriedigend.

Ammoniak wurde destilliert und titriert, Kalium entweder als KCl oder K_2SO_4 gewogen, Rubidium als Chlorid und Caesium als Caesiumplatinchlorid zur Wägung gebracht.

Experimenteller Teil.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen Körper übergehe, möchte ich einige Worte sagen über die Gewinnung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd, wie ich es in konzentrierten und verdünnten Lösungen bei der Darstellung der Ozomolybdate verwendet habe.

Alle von mir versuchten, käuflichen Präparate enthielten soviel Phosphorsäure, Kieselsäure, Thonerde und Alkalien, dass direkte Verwendung ausgeschlossen war. Eine direkte Destillation im Vakuum der vorher durch Abdampfen konzentrierten Lösungen war von vornherein aussichtslos, da, wie schon Wolffenstein[1]) angibt, nur ganz salzfreies Wasserstoffsuperoxyd der direkten Destillation unterworfen werden kann. Ich habe deshalb zur Reinigung der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösungen folgenden Weg eingeschlagen: Die durch Destillation im Vakuum möglichst konzentrierten Lösungen wurden im Scheidetrichter mit Aether mehrere Male extrahiert, und der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert. Auf diese Weise konnten Wasserstoffsuperoxydlösungen chemisch rein und von beliebiger Konzentration erhalten werden.

Ozomolybdaensäure

$H_2 Mo O_5 \cdot X H_2O$

Nach Péchard's Angaben[2]) löst sich Molybdaen-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3307.
[2]) Ann. chim. phys. (6) 28, 548.

trioxyd in Wasserstoffsuperoxyd fast gar nicht auf; ich fand im Gegenteil, dass bei längerem Digerieren von ganz reinem, ammoniakfreiem Molybdaentrioxyd beträchtliche Mengen in Lösung gehen. Ich benutzte 25 proc. Wasserstoffsuperoxyd, liess dasselbe zwölf Stunden unter öfterem Schütteln mit der Molybdaensäure in Berührung und erhitzte zuletzt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die tief gelbrot gefärbte Flüssigkeit wurde von dem ebenfalls gelb erscheinenden Rückstand abfiltriert und im Vakuum eingedunstet. Nach dreitägigem Stehen hatte sich ein orangerot gefärbtes, amorphes Produckt abgesetzt, das mit in Eis gekühltem Alkohol und Aether gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet wurde. Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab:

0,4105 g verbrauchten 20,5 ccm $^1/_5$ normal Permanganatlösung = 7,99% O

0,591 g gaben 0,410 MoO_3 = 69,37%. Für 2 $MoO_4 \cdot 5\,H_2O$

	berechnet	gefunden
MoO_3	70,24 %	69,37 %
O	7,81 „	7,99 „
H_2O	21,95 „	Differ.
	100.00 %.	

Wie man sieht, kommt in der erhaltenen Verbindung ein Atom aktiver Sauerstoff auf ein Molekül MoO_3, während Péchard nur halbsoviel Sauerstoff fand. Ob gerade das Hydrat H_2MoO_5 oder nicht vielleicht $H\,Mo_2O_9$ vorliegt, ist natürlich nicht zu unterscheiden; ebenso lege ich auf den Wassergehalt keinen sonderlichen Wert, weshalb derselbe auch in der Ueberschrift nicht angegeben wurde. Der Wassergehalt wird hier, wie bei Kieselsäure, Aluminiumhydrad u. s. w.

von Druck und Temperatur abhängen. Ich schliesse mich in dieser Beziehung der Ansicht von van Bemmelen[1]) an. Der Sauerstoff wurde mit Permanganat bestimmt; man muss zum Lösen ziemlich starke Schwefelsäure nehmen, da der Körper, nachdem er einmal lufttrocken geworden ist, in Wasser sich nur schwer auflöst.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper vollkommen beständig und verliert keinen Sauerstoff; auch mit Wasserdampf gesättigte Luft ist ohne zersetzenden Einfluss.

Auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren wirkt die Ozomolybdaensäure oxydierend unter Halogenabscheidung; bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erwärmen; die Erscheinung ist genau dieselbe wie bei Ueberschwefelsäure.

Hypochlorite und Silberoxyd werden unter Aufbrausen sofort reduziert; im letzteren Falle ist dem Sauerstoff etwas Ozon beigemengt, das man am Geruch und an der Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier erkennt.

Zur Darstellung der

Ammoniumsalze

löst man gewöhnliches Ammonmolybdat in 20 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd auf. Trägt man das Salz $(NH_4)_6\,Mo_7\,O_4 . 4\,H_2O$ in der Kälte bis zur Sättigung ein, so erhält man eine sehr intensiv gelbrot gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehen über Phosphorpentoxyd sicher nach kurzer Zeit zu Kristallisieren beginnt. Das ausgeschiedene Produkt besteht zunächst aus orangerot gefärbten, schönen monoklinen Kristallen. Erst nach einiger Zeit entstehen Kristalle von citronengelber

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 13, 233.

Farbe, und wenn man eine nach obiger Vorschrift bereitete Lösung längere Zeit stehen lässt, so resultiert ein Kristallgemisch zweier, sowohl durch Farbe, als auch durch Kristallform deutlich verschiedener Substanzen. Einige Versuche lehrten mich bald die Bedingungen kennen, unter denen die Körper einheitlich erhalten werden können: Aus konzentr. Wasserstoffsuperoxydlösungen erhält man die roten, aus verdünnteren dagegen die citronengelben Kristalle.

Der orangerote Körper besitzt die Formel

$$3\,(NH_4)_2O\,.\,7\,MoO_4\,.\,12\,H_2O$$

Ammoniumheptozoheptamolybdat.

Die zur Analyse benutzte Portion war erhalten worden durch zweitägiges Stehen einer gesättigten Lösung in 20% Wasserstoffsuperoxyd über Phosphorpentoxyd. Die Kristalle wurden genau auf Einheitlichkeit unter dem Mikroskop geprüft. Sie wurden von der Mutterlauge durch Abspülen mit kaltem Alkohol und Aether getrennt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Eine Portion war aus wenig Wasser umkristallisiert worden:

Die Analyse ergab folgendes:

0,6760 Substanz gaben 0,4555 MoO_3 = 67,37%
0,5835 „ „ 0,3943 „ = 67,57 „
0,5118 „ „ 0,3445 „ = 67,31 „
0,6063 „ „ 0,4085 „ = 67,37 „
0,5545 Substanz verbrauchten 21 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 9,86% $(NH_4)_2O$
0,2985 Substanz verbrauchten 12 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 10,45% $(NH_4)_2O$

0,4010 Substanz verbrauchten 15,5 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 10,04% $(NH_4)_2O$

0,5050 Substanz verbrauchten 43,8 ccm $KMnO_4$ Lös. (titer für O = 0,000847) = 7,35% O

0,3665 Substanz verbrauchten 28,5 ccm $KMnO_4$ Lös. (0,000988) = 7,68% O

0,3100 Substanz verbrauchten 23,9 ccm $KMnO_4$ Lös. (0,000988) = 7,61% O

0,3757 Substanz verbrauchten 37 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung; jodometrisch! = 7,61% O.

Für $3\,(NH_4)_2O\,.\,MoO_4\,.\,12\,H_2O$

berechnet:		gefunden:		
		I	II	III
$(NH_4)_2O$	10,45%	9,86%.	10,45%.	10,04%.
MoO_3	67,56 „	67,37 „	67,57 „	67,31 „
O	7,51 „	7,35 „	7,68 „	7,61 „ [1])
H_2O	14,48 „			
	100,00%			

Die obigen Analysen beziehen sich auf drei verschiedene Portionen; I war aus einem Gemisch der rotgelben und citronengelben Kristalle ausgelesen, II direkt aus der sehr konzentrierten Lösung auskristallisiertes Produkt, und III endlich aus kaltem Wasser umkristallisiert.

Die citronengelben Kristalle ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung

$3\,(NH_4)_2O\,.\,5\,MoO_3\,.\,2\,MoO_4\,.\,6\,H_2O$

Ammoniumdiozoheptamolybdot.

Der Körper wurde dargestellt durch Eindunsten

[1]) Jodometrisch.

der Mutterlauge von den orangeroten Kristallen, und ebenfalls teilweise aus möglichst wenig kaltem Wasser umkristallisiert.

Es folgen die Resultate der Analysen:

0,4752 Substanz gaben 0,3665 MoO_3 = 77,12% MoO_3
0,3138 „ „ 0,2425 „ = 77,27 „ „
0,3030 „ „ 0,2337 „ = 77,13 „ „
0,6760 „ verbrauchten 29,6 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 11,38% $(NH_4)_2O$
0,6445 Substanz verbrauchten 30,3 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 12,22% $(NH_4)_2O$
0,6142 Substanz verbrauchten 27,7 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 11,72% $(NH_4)_2O$
0,5306 Substanz erforderten 12,3 ccm $KMnO_4$ Lös. (0,000988 Titer für O) = 2,34% O
0,3975 Substanz erforderten 8,5 ccm $KMnO_4$ Lösung (0,000988) = 2,14% O
0,3748 Substanz erforderten 9,8 ccm $KMnO_4$ Lös. = 2,58% O
0,7173 Substanz erforderten 15,9 ccm $KMnO_4$ Lös. = 2,19% O

Für $3(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$

	berechnet:	gefunden:			
		I	II	III	IV
$(NH_4)_2O$	11,97%.	12,22%.	11,38%.	11,72%.	
MoO_3	77,30 „	77,12 „	77,27 „	77,13 „	
O	2,45 „	2,34 „	2,14 „	2,58 „	2,19%.
H_2O	8,28 „				
	100,00%.				

Die Temperaturen, bei denen sich die beiden Körper vollkommenen zersetzen und entfärben sind folgende:

$3\,(NH_4)_2O\,.\,7\,MoO_4\,.\,12\,H_2O$ bei 105°
$3\,(NH_4)_2O\,.\,5\,MoO_3\,.\,2\,MoO_4\,6\,H_2O$ bei 170°.

Verhalten gegen Natriumphosphat.

In verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen entsteht keine Fällung; das sauerstoffreichste Ammonsalz gibt auch in konzentrierter, saurer Lösung keine Reaktion; das sauerstoffärmere dagegen wohl, und zwar entsteht um so mehr Phosphomolybdat, je konzentrierter die Lösung ist. In zwei Versuchen wurde 31,65 % und 39,91 % der Molybdaensäure im Niederschlag gefunden. Der gesamte Sauerstoff befand sich immer im Filtrat, wie durch Titration mit Permanganat festgestellt werden konnte.

1. 0,4958 Subst. wurden in dilut. Salpetersäure gelöst. Im Filtrat vom Phosphomolybdatniederschlag fand ich 2,31 % O = 11,8 ccm $KMnO_4$ Lös. (Titer für O = 0,000988.)

2. Im Phosphomolybdatniederschlag von 0,734 Subst. fand ich 0,2930 MoO_3 = 39,91 %.

Daraus folgt, dass, wenn in die Molybdaensäure die —O—O— Gruppe für O eintritt, die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Säuren mit Phosphorsäure verloren geht.

Die Elektrolyse einer mässigen Lösung des roten Ammonsalzes ergab folgendes: An der Anode lebhafte Sauerstoffentwicklung; an der Kathode Entwicklung von Wasserstoff, Reduktion der gelben Lösung unter Entfärbung und schliesslich Abscheidung niedriger Oxyde des Molybdaens.

Mit Silbernitrat gab die Lösung des orangeroten Ammonsalzes in der Kälte zunächst keine Fäl-

lung. Nach einiger Zeit bildete sich eine gelbrote, feine Fällung eines Silberozomolybdates mit dem Sauerstoffgehalt: 1 O : 5 MoO_3.
0,955 Subst. erforderten 8,5 cc. $^1/_5$ $KMnO_4$ = 1,42% O.
0,3358 gaben 0,193 MoO_3 = 57,51% MoO_3.

Eine vollständige Analyse dieses amorphen Niederschlages habe ich nicht ausgeführt.

Kaliumozotrimolybdat
$K_2O \cdot 2\,MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3\,H_2O$.

Behufs Darstellung von Kaliumverbindungen ging ich zunächst aus von dem sieben drittelfach sauren Salz $3\,K_2O \cdot 7\,MoO_3$, das in seiner Zusammensetzung dem Ammoniumsalz entspricht und durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen Kaliumkarbonat und Molybdaensäure gewonnen wurde. Die Schmelze wurde gepulvert und in 20% Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen gelöst; es gelang jedoch nicht, aus der tiefgelb gefärbten Flüssigkeit Kristalle zu erhalten. Beim Eindunsten im Vakuum schied sich immer ein amorphes, orangefarbenes Pulver ab, das sehr sauerstoffreich war, aber einen konstanten Gehalt an Kalium und Molybdaensäure nicht zeigte.

Ich habe sodann das Kaliumtrimolybdat als Ausgangsmaterial gewählt, weil dieses als das beständigste aller Kaliummolybdate am meisten Aussicht auf Erfolg versprach. 10 g Kaliumkarbonat wurden mit 20 g reinster, ammoniakfreier Molybdaensäure zusammengeschmolzen, die gepulverte Schmelze mit kochendem Wasser extrahiert und der bald entstehende Kristallbrei von $K_2Mo_3O_{10} \cdot 3\,H_2O$ abgesaugt und ausgewaschen.

Aus der Lösung dieses Körpers in 20% Wasserstoffsuperoxyd schied sich nur anfänglich in ganz geringen Mengen der amorphe Körper aus; das Filtrat von diesem Niederschlage wurde über Phosphorpentoxyd eingeengt, und in die konzentrierte Lösung eine Spur des Ammoniumsalzes eingeimpft, weil ich auf diese Weise den Beginn einer Kristallisation einzuleiten hoffte. In der That bedeckte sich nach einiger Zeit der Boden des Gefässes mit schönen, sehr kleinen, stark glänzenden Kristallen, die dem monoklinen System angehörten und eine hellgelbe Farbe zeigten, ganz ähnlich dem oben beschriebenen, sauerstoffarmen Ammoniumsalz. Die Zusammensetzung war jedoch eine andere als bei jenem.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,3452 Substanz gaben 0,2485 MoO_3 = 71,98% MoO_3.
0,2920 „ „ 0,2108 „ = 72,19 „ „
0,3050 „ „ 0,220 „ = 72,13 „ „
0,1565 „ erforderten 2,5 ccm $KMnO_4$ Lösung (0,00157 Titer für O) = 2,58% O
0,2808 Substanz erforderten 4,4 ccm $KMoO_4$ Lös. = 2,46% O
0,2920 Substanz gaben 0,0830 K_2SO_4 = 15,35% K_2O.
0,0955 „ „ 0,0245 KCl = 16,17 „ „
0,2235 „ „ 0,02 H_2O = 8,96 „ „
0,3050 „ verloren im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt 0,0365 an Gewicht = 11,96% 11,96% minus 2,67% O = 9,29% H O . für K_2O . $2\,MoO_3$. MoO_4 . $3H_2O$

	berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
K_2O	15,77%	15,35%	16,17%	
MoO_3	72,48 „	71,98 „	72,19 „	72,13%
O	2,67 „	2,58 „	2,46 „	
H_2O	9,06 „	8,96 „	9,29 „	
	99,98%	98,87%	100,11%	

Ich habe versucht, ein vollständiges Anhydrid des Kaliumozomolybdates herzustellen, doch ist es mir nicht gelungen, ohne gleichzeitigen Sauerstoffverlust das Salz gänzlich wasserfrei zu erhalten. Nach dreiwöchentlichem Aufbewahren des fein gepulverten Salzes auf Thon über Schwefelsäure waren noch 2,02% Wasser zurückgeblieben, während 2,47% Sauerstoff gefunden wurden.

Die Temperatur der vollständigen Zersetzung und Entfärbung ist für das Kaliumsalz: 180°.

Rubidiummolybdate.

Das zur Herstellung der Präparate verwendete Rubidiummolybdat wurde durch Zusammenschmelzen von Rubidiumkarbonat und reinem Molybdaentrioxyd hergestellt, und zwar verwendete ich auf ein Molekül Rb_2CO_3 drei Moleküle MoO_3.

Die weisse, kristallinische Schmelze wurde gepulvert und wiederholt mit Wasser ausgekocht; es hinterblieb ein weisses Kristallpulver, bestehend aus wasserfreiem Rubidiumtrimolybdat:

$$\mathbf{Rb_2O \,.\, 3\, MoO_4.}$$

Die Analyse ergab:

0,3050 Substanz gaben 0,2140 MoO_3 = 70,17%.
0,2183 „ „ 0,0858 RbCl = 30,37 „ Rb_2O.

für $Rb_2O \,.\, 3\, MoO_3$

	berechnet:	gefunden:
Rb_2O	30,21%	30,37%
MoO_3	69,79 „	70,17 „

Aus dem ersten, wässrigen Auszug der Schmelze kristallisierten beim Konzentrieren über Schwefelsäure feine, weisse Nadeln des Trimolybdates mit einem Molekül Kristallwasser; dieses Salz ist ebenfalls noch nicht beschrieben worden:

Rb_2O . 3 MoO_3 . H_2O

Die Resultate der Analyse folgen:

0,1935	Substanz gaben	0,0730	RbCl	= 29,12%	Rb_2O
0,2195	„ „	0,0840	„	= 29,54 „	„
0,278	„ „	0,1876	MoO_3	= 67,48 „	MoO_3
0,4475	„ „	0,3110	„	= 67,97 „	„
0,340	„ „	0,0105	H_2O	= 3,09 „	H_2O

für Rb_2O . 3 MoO_3 . H_2O

	berechnet:	gefunden:	
		I	II
Rb_2O	29,25%	29,12%	29,54%
MoO_3	67,92 „	67,97 „	67,48 „
H_2O	2,83 „	3,09 „	
	100,00%	100,18%	

Wurde das wasserfreie Salz durch längeres Kochen mit einer grossen Menge Wasser gelöst und langsam abgekühlt, so entstand das schon von Delafontaine beschriebene, siebendrittelfach saure Salz mit 4 Wasser, das isomorph ist mit dem gewöhnlichen Ammonmolybdat und viel beständiger als das Kaliumsalz von analoger Zusammensetzung:

3 Rb_2O . 7 MoO_3 . 4 H_2O.

Analysenresultate:

0,6340 gaben 0,029 H_2O = 4,58% H_2O.
0,5055 Substanz gaben 0,3120 MoO_3 = 61,72% MoO_3,
0,2925 „ „ 0,129 RbCl = 34,04 „ Rb_2O.

Für 3 Rb_2O . 7 MoO_3 . 4 H_2O

	berechnet:	gefunden:
Rb_2O	34,07%.	34,04%.
MoO_3	61,54 „	61,72 „
H_2O	4,39 „	4,58 „
	100,00%.	100,34%.

Rubidiumozomolybdate.

Es war einigermassen schwierig, einheitliche Produkte zu erzielen, denn je nach der Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes und dem Gehalt der Lösung an Rubidiumsalzen, kristallisierten verschiedene Produkte aus, die sowohl im Sauerstoffgehalt, als auch im Verhältnis von Metall zu Säure differierten.

Ich habe im ganzen vier einheitliche Salze erhalten, von denen freilich das sauerstoffreichste amorph, die drei übrigen jedoch schön kristallisiert waren. Ich beschreibe dieselben, wie ich sie nacheinander erhielt.

3 Rb_2O . 10 MoO_4 . 14 H_2O.

Etwa 10 gr. wasserfreies $Rb_2Mo_3O_{10}$ wurden unter Erwärmen mit 30 ccm 25% Wasserstoffsuperoxyd digeriert bis vollständige Lösung eingetreten war. Aus der tief orangerot gefärbten Flüssigkeit hatte sich nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure ein tief gelbrot gefärbtes Produkt abgeschieden, welches von der Mutterlauge abfiltriert und durch Waschen mit abgekühltem Alkohol und Aether von der Lösung befreit

wurde. Das amorphe Pulver habe ich zwischen Fliesspapier abgepresst und analysiert:

0,4035 Substanz erforderten 17,2 ccm $KMnO_4$ Lösung (0,00157 Titer für 0) = 6,69% O

0,5510 Substanz gaben 0,3320 MoO_3 = 60,25% MoO_3

0,5510 „ „ 0,1674 RbCl = 23,47 „ Rb_2O

0,1910 „ „ 0,0575 „ = 23,23 „ „

0,4010 „ „ 0,0685 H_2O + O = 10,39% H_2O

Für $3\,Rb_2O\,.\,10\,MoO_4\,.\,14\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:	
Rb_2O	23,15%.	23,47%.	23,23%.
MoO_3	59,75 „	60,25 „	
O	6,64 „	6,69 „	
H_2O	10,46 „	10,39 „	
	100,00%.	100,80%.	

Das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu Molybdaen ist in diesem Salze genau 1 : 1; an sämtlichen Molybdaenatomen befindet sich also je eine —O—O— Gruppe. Auch beim Ammonsalz habe ich einen Körper mit demselben Sauerstoffverhältnis bekommen, der schön kristallisiert war. Das Rubidiumsalz war amorph, und dieser Umstand lässt die obige Formel, was den Wassergehalt und das Verhältnis von Basis zu Säure anbetrifft, einigermassen unsicher erscheinen; bei amorphen Körpern hat man niemals Garantie für völlige Einheitlichkeit. Wir möchten ausdrücklich auf diesen Umstand hinweisen, denn gerade bei der Molybdaensäure, die so sehr verschiedenartige, saure Salze zu bilden vermag, bekommt man leicht Mischungen. Ich lege das Hauptgewicht auf den Sauerstoffgehalt.

Aus der von obigem, amorphen Produkt abfiltrierten

Mutterlauge kristallisierte beim Stehen über Schwefelsäure ein Salz, das zunächst beschrieben werden soll.

$$Rb_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3H_2O$$

Rubidiumozotrimolybdat.

Dasselbe bildet citronengelbe, sternförmig gruppierte Kristallnadeln, welche dem monosymmetrischen System angehören. Dieselben lassen sich aus wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser umkristallisieren; die Resultate der Analyse II beziehen sich auf ein so gereinigtes Produkt.

Nach längerem Liegen an der Luft verwittern die Kristalle unter Wasserverlust.

Bei der Analyse wurde gefunden:

0,5858 Substanz gaben 0,3645 MoO_3 = 62,25%
0,1455 „ „ 0,091 „ = 62,54 „
0,2074 „ „ 0,0745 RbCl = 27,72 „ Rb_2O
0,1378 „ „ 0,0490 „ = 27,44 „ „
0,244 „ verbrauchten 3,2 ccm 1/5 normal $KMnO_4$ Lös. = 2,10% O
0,3985 Substanz verbrauchten 5,5 ccm 1/5 normal $KMnO_4$ Lös. = 2,21% O
0,2405 Substanz gaben 0,0178 H_2O = 7,40% H_2O.
0,2385 „ „ 0,0240 $H_2O + O$ = 7,81% H_2O.

Für $Rb_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3H_2O$

	berechnet:	gefunden:		
		I	II	III
MoO_3	62,79%.	62,25%.	62,54%.	
H_2O	7,85 „	7,40 „		7,81%.
Rb_2O	27,03 „	27,72 „	27,44 „	2,21%.
O	2,33 „	2,10 „		
	100,00%.	100,47%.		

Rubidiumdiozoheptamolybdat
$3Rb_2O.5MoO_3.2MoO_4.bH_3O$

Es wurde nun versucht, das oben erwähnte Salz $Rb_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ in Wasserstoffsuperoxyd zu lösen, um ein entsprechendes Ozomolybdat zu gewinnen. Ich verwendete 5%iges, reines Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösung war hellgelb gefärbt. Beim Eindunsten erschienen zuerst wieder die sternförmig gruppierten Kristalle des oben beschriebenen Ozomolybdates: aus der Mutterlauge jedoch kristallisierten nach längerem Stehen über Schwefelsäure schöne, monokline Kristalle, welche ganz aussahen als die erwähnten und sich als vollkommen einheitlich erwiesen.

Die Analyse ergab folgendes:

0,8055 Substanz entfärbten 10 ccm $^1/_5$ normal $KMnO_4$ Lös. = 1,99% O.

0,2025 Substanz entfärbten 2,6 ccm $^1/_5$ normal $KMnO_4$ Lös. 2,05% O.

0,1357 Substanz gaben 0,0800 MoO_3 = 58,95%.

0,2200 „ „ 0,093 RbCl = 32,63 „ Rb_2O.

0,1515 „ „ 0,0140 $H_2O + O$ = 9,24%

$H_2O + O$ minus 1,99% O = 7,25% H_2O.

Für $3Rb_2O.5MoO_3.MoO_4.6H_2O$

	berechnet:	gefunden:	
Rb_2O	32,71%.	32,63%.	
MoO_3	59,08 „	58,95 „	
O	1,88 „	1,99 „	2,05%.
H_2O	6,33 „	7,25 „	
	100,00%.	100,82%.	

Es gelang mir, noch ein weiteres Salz in kristallisiertem Zustande zu bekommen; dasselbe hat die Formel:

Rubidiumozotetramolybdat
$Rb_2O.3MoO_3.MoO_4.4H_2O$

Dieses Salz bildete sich einmal zufällig, als eine sehr verdünnte Lösung des Rubidiumtrimolybdates in 5% Wasserstoffsuperoxyd stehen gelassen wurde.

Dass hier ein neues Salz vorlag, erkannte ich an der Kristallform; während Salz II schöne Nädelchen, III ziemlich grosse, wohlausgebildete, monokline Tafeln zeigt, bestand diese Kristallisation aus ganz kleinen, ziemlich undeutlich ausgebildeten Kriställchen, von hellcitronengelber Farbe, deren Analyse folgt:

0,4985 Substanz entfärbten 6,5 ccm $^1/_5$ normal $KMnO_4$.
Lös. = 2,08% O.

0,3137 Substanz gaben 0,2120 MoO_3 = 67,58% MoO_3.
0,3250 „ „ 0,093 RbCl = 22,09 „ Rb_2O.
0,386 „ „ 0,1125 „ = 22,50 „ „
0,4325 „ „ 0,045 $H_2O + O$ = 10.40%
minus 2,08% O = 8,32% H_2O.

Für $Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 4H_2O$

	berechnet:	gefunden:	
Rb_2O	21,88%.	22,50%.	22,09%.
MoO_3	67,77 „	67,58 „	
O	1,88 „	2,08 „	
H_2O	8,47 „	8,32 „	
	100,00%.	100,48%.	

Caesiummolybdate.

Ueber Caesiummolybdate existieren, soviel wir wissen, in der Literatur noch keine Angaben; ich beabsichtige, wie beim Rubidium, vom Trimolybdat auszugehen und stellte deshalb eine Schmelze her, die auf ein Molekül Cs_2CO_3 drei Moleküle MoO_3 enthielt. Das Produkt war in heissem Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Rubidiumschmelze. Auch hier hinter-

blieb nach wiederholtem Auskochen mit Wasser ein undeutlich kristallisiertes Produkt, welches sich als wasserfreies Caesiumtetramolybdat erwies:

$$Cs_2O \cdot 4MoO_3$$

0,1917 Substanz gaben 0,1279 MoO_3 = 66,72%
0,2970 „ „ 0,2357 Cs_2PtCl_6 = 33,25% Cs_2O.

Für $Cs_2O \cdot 4MoO_3$

	berechnet:	gefunden:
Cs_2O	32,87%.	33,25%.
MoO_3	67,13 „	66,72 „
	100,00%.	99,97%.

Die heissen, wässrigen Auszüge der Schmelze wurden vereinigt und eingedunstet: es entstanden Kristalle, die unter dem Mikroskop als nicht einheitlich sich erwiesen. Sie wurden von neuem in heissem Wasser gelöst, und ich erhielt nun durch Eindunsten über Schwefelsäure kleine, anscheinend quadratische Täfelchen, von starker Doppelbrechung, die wiederum aus Tetramolybdat mit 2 Molekülen Kristallwasser bestanden:

$$Cs_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$$

0,206 Substanz gaben 0,132 MoO_3 = 64,08% MoO_3.
0,206 „ „ 0,1577 Cs_2PtCl_6 = 32,08% Cs_2O.
0,1777 „ „ 0,078 H_2O = 4,39% H_2O.

Für $Cs_2O \cdot 4MoO_3 \cdot 2H_2O$

	berechnet:	gefunden:
Cs_2O	31,54%.	32,08%.
MoO_3	64,43 „	64,08 „
H_2O	4,03 „	4,39 „
	100,00%.	100,55%.

Bei dem sehr stark elektropositiven Caesium ist also die bevorzugte Form das Tetramolybdat.

Weitere Caesiummolybdate, die mir im Gange der Untersuchung begegneten, habe ich nicht analysiert, sondern als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Caesiumozomolybdate das Tetramolybdat verwendet.

Caesiumozomolybdate.

Caesiumtetramolybdat wurde in 25%igem Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen gelöst. Die Lösung erfolgt schwieriger und langsamer als bei den Rubidium- und Kaliumsalzen. Das zuerst sich aus der roten Lösung abscheidende Produkt war wieder amorph, doch von sehr konstanter Zusammensetzung, da es aus einer Lösung in heissem, reinem Wasser bei schnellem Abkühlen unverändert wieder ausfiel.

Die Analyse ergab die Formel:

Caesiumtetrozotetramolybdat

$Cs_2O \cdot 4\,MoO_4 \cdot 6\,H_2O$

0,281 Substanz erforderten 10,5 ccm $^1/_5$ normal $KMnO_4$ Lös. = 5,98% O.

0,2105 Substanz gaben 0,035 $H_2O + O$ = 16,63% minus 5,98% O = 1065% H_2O.

0,1395 Substanz gaben 0,079 MoO_4 = 56,63% MoO_3.

0.4082 „ „ 0,2635 Cs_2PtCl_6 = 27.05% Cs_2O.

Für $Cs_2O \cdot 4MoO_4 \cdot 6H_2O$

	berechnet:	gefunden:
Cs_2O	27,38%.	27,05%.
MoO_3	55,92 „	56,63 „
O	6,21 „	5,98 „
H_2O	10,49 „	10,65 „
	100,00%.	100,31%.

Ein wie oben angegeben, aus warmem Wasser wiedererhaltenes Salz zeigte denselben Sauerstoff- und Molybdaengehalt.

Die Beständigkeit der Ozomolybdate scheint mit der Stärke der Basis zuzunehmen; denn das beschriebene Salz verlor beim Erwärmen im Platintiegel über der freien Flamme den Sauerstoff bedeutend langsamer als das Rubidiumsalz; ich erkannte dies an dem langsamen Verschwinden der gelben Farbe.

Auch hier ist also das Verhältnis von Molybdaen zu aktivem Sauerstoff = 1 : 1.

Von dem orangeroten Produkt wurde abfiltriert und die Flüssigkeit im Exsiccator eingedunstet. Mehrmals musste von einem amorphen, hellgelben Niederschlag abfiltriert werden, der sich in geringen Mengen bildete; schliesslich schossen gelbe Kristalle an, die zu unregelmässigen Haufwerken mit einander verwachsen waren. Sie zeigten unter dem Polarisationsmikroskop ziemlich starke Doppelbrechung und machten den Eindruck vollständiger Einheitlichkeit.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$3\,Cs_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 3\,MoO_4 \cdot 4\,H_2O.$$

0,1395 Substanz erforderten 1,8 ccm $^1/_5$ normal $KMnO_4$ Lös. = 2,06% O.

0,200 Substanz gaben 0,011 $H_2O + O$ = 5,50% minus 2,06% O = 3,44% H_2O.

0,200 Substanz gaben 0,1190 MoO_3 = 59,50% MoO_3.

0,200 „ „ 0,1684 Cs_2PtCl_6 = 35,28% Cs_2O.

Für $3\,Cs_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 3\,MoO_4 \cdot 4\,H_2O$

	berechnet:	gefunden:
Cs_2O	35,16%.	35,28%.
MoO_3	59,85 „	59,50 „
O	2,00 „	2,06 „
H_2O	2,99 „	3,44 „
	100,00%.	100,28%.

Zum Schlusse muss ich bemerken, dass mit den beschriebenen Salzen die Anzahl der Ozomolybdate von den vier in die Untersuchung gezogenen Basen nicht erschöpft ist. Selbstverständlich habe ich nur einheitliche Produkte analysiert, öfter dagegen Kristallgemische erhalten, in denen sich Formen zeigten, die rein nicht zu bekommen waren. Uebrigens genügen die von mir beschriebenen Salze vollkommen, um das zu beweisen, was ich früher behauptete, nämlich dass eine Uebermolybdaensäure im Sinne Péchards sicherlich nicht existiert, und dass der Gehalt an aktivem Sauerstoff abhängt von den Eigenschaften der betreffenden Molybdate.

Man sieht dieses sofort, wenn man die Reihe der analysierten Körper überblickt; die Formeln sind die folgenden:

	Verhältnis $O : MoO_3$
$2MoO_4 . 5H_2O$	1 : 1
$3(NH_4)_2O . 7MoO_4 . 12H_2O$	1 : 1
$3(NH_4)_2O . 5MoO_3 . 2MoO_4 . 6H_2O$	2 : 7
$K_2O . 2MoO_3 . MoO_4 . 3H_2O$	1 : 3
$3Rb_2O . 10MoO_4 . 14H_2O$	1 : 1
$Rb_2O . 2MoO_3 . MoO_4 . 3H_2O$	1 : 3
$3Rb_2O . 5MoO_3 . 2MoO_4 . 6H_2O$	2 : 7
$Rb_2O . 3MoO_3 . MoO_4 . 4H_2O$	1 : 4
$Cs_2O . 4MoO_4 . 6H_2O$	1 : 1
$3Cs_2O . 7MoO_3 . 3MoO_4 . 4H_2O$	3 : 10

In keinem einzigen der Salze finden wir das Sauerstoffverhältnis 1 : 2, wie es nach Péchards Formel sein müsste; es bleibt also nichts anderes übrig, als die Annahme, dass bei den Arbeiten von Péchard analytische Fehler der gröbsten Art untergelaufen sein

müssen. Den Begriff einer einheitlichen Uebermolybdaensäure muss man nach obigen Resultaten wohl fallen lassen.

Ich war bereits nach der Untersuchung der Ammonium- und Kaliumsalze zu der Annahme gelangt, dass, was das Verhältnis von Basis zu Säure betrifft, die Ozomolybdate den Molybdaten analog zusammengesetzt sind. Das siebendrittelfach saure Ammonmolybdat ist das beständigste; in den beiden Ozomolybdaten ist das Verhältnis NH_3 : Mo dasselbe geblieben: ähnlich ist es beim Kaliumsalz. Verhältnis 1 : 3.

Die Untersuchung der Rubidium- und Caesiumsalze hat dieses im allgemeinen bestätigt. Vom Rubidium sind bekannt ein Tri- und ein Heptamolybdat; denselben Körpern begegnen wir bei den Ozomolybdaten; und zwar ist das von mir dargestellte Robidiumozotrimolybdat in der Zusammensetzung analog und isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Das Rubidiumdiozoheptamolybdat entspricht im Wassergehalt und in der Kristallform dem Ammoniumsalz.

Auffallend ist diese Uebereinstimmung zwischen Rubidium und Ammonium. Man beobachtet öfters eine solche Analogie, was daher kommt, dass in Salzen das Molekularvolumen des Ammoniums fast genau gleich ist dem Atomvolumen des Rubidiums, während letzteres vom Kalium und Caesium in dieser Beziehung stark abweicht. Dieser Gegenstand ist von W. Muthmann schon früher ausführlich besprochen worden.[1])

Das Caesiumtetramolybdat kehrt wieder als Caesiumtetrozotetramolybdat. Ausserdem fand ich beim Ru-

[1]) Zeitschrift f. Krystallogr. 22, 497 (1894).

bidium und Caesium noch je ein zehndrittelfach saures Salz. Analoge einfache Molybdate sind zwar noch nicht analysiert worden, dürften aber wohl auch gefunden werden, wenn man diese Körperklasse genauer untersuchte.

Zur Kenntnis der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdaens.

Einleitung.

Bei seinen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdaens erhielt Blomstrand durch Erhitzen von Trichlorid, resp. Tribromid im Kohlensäurestrom[1]) neben den Tetrahalogenverbindungen Körper, welche auf ein Molybdaen zwei Halogenatome enthalten. Es sind dies äusserst beständige Substanzen, die selbst von rauchender Salpetersäure, sowie von Königswasser kaum angegriffen werden; die Chlorverbindung bildet ein gelbes, die Bromverbindung ein orangerotes, amorphes Pulver. Aus dem chemischen Verhalten dieser Körper schloss Blomstrand, dass denselben die dreifache Formel, also Mo_3Cl_6 resp. Mo_3Br_6 zukomme, und dass sie ein Radikal von der Formel Mo_3Cl_4 resp. Mo_3Cl_4 enthalten. Sie lösen sich nämlich in verdünnten Alkalien auf; aus diesen Lösungen erhält man beim Ansäuern Hydroxyde von der Zusammensetzung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$, die in Salpetersäure löslich sind und in dieser Lösung mit Silbernitrat keine Chlorreaktion geben. Einige Salze, $Mo_3Cl_4Br_2$, $Mo_3Cl_4CrO_4$ und andere wurden ebenfalls dargestellt.[2]) Blomstrand benannte seine Körper: Chloromolybdaenchlorid, Chloromolybdaenbromid u. s. w. Später haben Liechti und

[1]) Journ. f. pr. Chem. 71, 449. 77, 88 und 82, 433.
[2]) Atterberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1464.

Kempe[1]) eine Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdaens ausgeführt und bei dieser Gelegenheit den gelben Körper ebenfalls erhalten; sie geben ihm aber die Formel $MoCl_2$ und nennen ihn Molybdaendichorid; dieser letzteren Angabe ist es wohl zuzuschreiben, dass in den meisten Lehrbüchern der Körper als Dichlorid bezeichnet, Blomstrands Anschauung aber nur anhangsweise als „wahrscheinlich" angeführt wird.[2]) Um die Frage endgültig zu entscheiden, wurden die im nachfolgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Bezüglich der Darstellung der beiden Körper habe ich wenig neues zu bringen. Alle meine Versuche, bequeme Methoden zur Gewinnung der äusserst schwierig zu erhaltenden Körper zu finden, waren erfolglos. Ich verfuhr nach Blomstrands Vorschrift: über reines, metallisches Molybdaen wurde sauerstoffreies Chlor, resp. mit Brom gesättigtes, luftfreies Kohlendioxyd geleitet, bis alles Metall in Pentachlorid, resp. Tetrabromid verwandelt war. Die Operation wurde in einem weiten, schwerschmelzbaren Rohr im Verbrennungsofen vorgenommen. Dann wurde, ohne das Rohr zu öffnen, unter sehr vorsichtigem Erhitzen zu Trichlorid, resp. Tribromid reduziert, was am besten in der Weise gelingt, dass man bei ganz klein gedrehten Flammen den Rohrinhalt im Wasserstoffstrom mehrere Male hin- und hersublimiert. Sodann wird wiederum der Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt und stärker erhitzt. Nach und nach zerfällt dann das Trichlorid in Tetrachlorid, das sehr flüchtig ist, und in das völlig feuerbeständige

[1]) Annal. 169, 344.

[2]) Graham Otto, 5. Aufl. II, 2, 1114. Richters Lehrb. d anorg. Chem.

Chlorür. Die Darstellungsweise ist deshalb umständlich, weil Luft und Feuchtigkeit aufs sorgfältigste ferngehalten werden müssen; es bilden sich sonst Oxychloride und -bromide, welche die Substanzen verunreinigen. Auch muss das verwendete Molybdaen oxydfrei sein. Trotz aller Vorsichtsmassregeln sind die Ausbeuten nur sehr geringe; aus 20 gr. Molybdaenmetall erhielt ich nie mehr als zwei bis höchstens vier Gramm reines Chlorür, resp. Bromür.

Molekulargewichtsbestimmung des Chloromolybdaenchlorids.

Ich benutzte die Löslichkeit des Körpers in absolutem Alkohol, um nach der Siedemethode das Molekulargewicht zunächst festzustellen. Das Lösungsmittel war zweimal über Aetzbaryt destilliert worden, und die Bestimmungen wurden möglichst schnell ausgeführt. Die Lösung leitete die Elektrizität nicht merklich, so dass Dissociation ausgeschlossen war; es wurde daher als Konstante die Zahl 11,5 benutzt. Die Bestimmungen ergaben:

1. Alkohol 21,8 gr.
   Substanz 0,1995 „
   Siedepunktserhöhung 0,020°
   M = 526,0
2. Alkohol 21,8 gr.
   Substanz 0,4030 „
   Siedeerhöhung 0,062°
   M = 513,0.

Für Mo_3Cl_6 berechnet sich 501, für $MoCl_2$ 167. Die Versuche sprechen also für die Formel Blomstrands.

Das zu dem Versuch benutzte Material war aus reinstem Trichlorid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten worden.

Dasselbe wurde direkt verwendet, ohne vorher mit Salpetersäure zu waschen. Geschieht dies nämlich (nach dem Vorschlag von Liechti und Kempe), so wird ein Teil in Hydroxyd $Mo_3Cl_4(OH)_2$ verwandelt, und es ist das Produkt dann nicht mehr klar in Alkohol löslich. Vor der Bestimmung habe ich mich natürlich durch eine Analyse von der Reinheit überzeugt:
0,2108 Substanz gaben 0,361 AgCl = 42,37% Cl.
0,2455 „ „ 0,2125 MoO_3 = 57,91% Mo.

Für Mo_3Cl_6

	berechnet:	gefunden:
Mo	57,49%	57,91%
Cl	42,51 „	42,37 „
	100,00%	100,28%

Verhalten bei der Elektrolyse.

Wenn in den in Frage stehenden Körpern das Molybdaen einfach zweiwertig wäre, also Substanzen von dem Typus des Chromchlorürs vorlägen, so müsste bei der Elektrolyse das Molybdaen an der Kathode, das Chlor an der Anode sich abscheiden. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Es wurde zum Versuch eine Lösung des gelben Chlorürs in 96%igen Alkohol benutzt, welche die Elektrizität, wenn auch nur wenig, leitet. Dabei schied sich an der Kathode reines Chloromolybdaenhydroxyd, $Mo_3Cl_4(OH)_2$ ab, und zwar unter Wasserstoffentwicklung, während anodisch die Bildung von Aldehyd und Chloraethyl konstatiert werden konnte.

Die Ansicht Blomstrands von einem Radikal

Mo_3Cl_4 erhält dadurch volle Bestätigung; es verhält sich dasselbe in Lösung genau wie ein Metall.

Die Hydroxyde $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$ haben indessen auch saure Eigenschaften, da sie sich in Alkalilauge leicht auflösen. Wir haben zunächst versucht, Salze durch Verdunsten von Lösungen des Oxybromürs in wässriger und alkoholischer Kalilauge darzustellen — indessen ohne Erfolg, denn bei längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich schwarze Zersetzungsprodukte ab, von denen weiter unten die Rede sein soll.

Einen Beweis für die Säurenatur der genannten Körper lieferte ebenfalls die Elektrolyse: eine 5%ige Lösung des Oxybromürs in verdünnter Natronlauge gab an der Anode eine Ausscheidung von Bromomolybdaenhydroxyd, nach einiger Zeit Oxydation unter Blaufärbung infolge Bildung von Mo_3O_8; kathodisch Wasserstoffentwicklung. Es schied sich also in diesem Falle derselbe Körper an der Anode ab, den ich aus der alkoholischen, alkalifreien Lösung an der Kathode erhalten hatte. Daraus darf man aber natürlich nicht schliessen, dass die Jonen in beiden Fällen dieselben sind; im ersteren Falle haben wir positiv geladene Mo_3Cl_4 Jonen, die nach dem negativen Pole wandern und dort unter Wasserstoffentwicklung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ bilden; im letzteren dagegen mit negativer Elektrizität geladene $Mo_3Cl_4O_2$ Jonen, die an der Anode unter Sauerstoffentbindung in dasselbe Endprodukt übergehen.

Die Nichtexistenz des Molybdaenmonoxydes.

Erwärmt man die alkalische Lösung des Chloromolybdaenchlorides oder des Bremomolybdaenbromides, so entsteht bald ein tiefschwarz gefärbter Niederschlag;

ist in der Lösung sehr viel freies Alkali vorhanden, so erhält man den Körper manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur. Blomstrand beobachtete dies zuerst und hielt den Körper für ein Hydrat des Molybdaenmonoxydes MoO; später spricht er die Vermutung aus, es sei analog den Halogenverbindungen, auch diese Substanz wohl trimolekular, und es komme ihr die Formel $Mo_3(OH)_6$ zu.

Als ich versuchte, diesen Körper darzustellen, beobachtete ich, dass die Zersetzung der Halogenverbindungen durch Alkalien stets mit einer Gasentwicklung verbunden war, und eine Untersuchung zeigte, dass reiner Wasserstoff entstand. Die Bläschen dieses Gases sieht man auch bei der Abscheidung der kleinsten Mengen des schwarzen Körpers in der Kälte entstehen, und es folgt daraus, dass die Zersetzung mit einer Sauerstoffaufnahme verbunden sein muss.

Um zu konstatieren, welches Oxyd des Molybdaens entsteht, kann man zwei Wege einschlagen:

1. Messung der sich entwickelnden Wasserstoffmenge und

2. Analyse des Reaktionsproduktes.

Ich habe beides ausgeführt und fand übereinstimmend, dass Sesquioxydhydrat, also $Mo(OH)_3$ sich bildet.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs ging ich aus vom Bromomolybdaenhydroxyd, weil dasselbe am leichtesten rein zu erhalten ist: man versetzt die Lösung des Bromomolybdaenbromides in verdünnter Kalilauge mit Salmiaklösung und lässt stehen, worauf sich das Hydroxyd mit acht Kristallwasser in rhomboedrischen Kristallen ausscheidet. Die Substanz wurde in ein mit

Tropftrichter versehenes, kleines Rundkölbchen gebracht, welches einerseits mit einem Kohlensäureentwickler, andererseits mit einem Azotometer verbunden war. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, liess ich starke Kalilauge einfliessen, erwärmte schnell mit der freien Flamme und fing den gebildeten Wasserstoff über Kalilauge im Azotometer auf. Nach einer Viertelstunde war die Gasentwicklung beendet. Ich erhielt folgende Resultate:

Angewendet	Erhalten Wasserstoff	Berechnet mg. Wasserstoff für	
gr. $Mo_3Br_4(OH)_2 8H_2O$	ccm (red.). mg.	$Mo(OH)_3$	$Mo(OH)_4$
I. 0,5235	25,8 . 2,309	2,000	4,000
II. 0,2190	9,4 . 0,841	0,835	1,670

Es folgt daraus, dass Sesquioxydhydrat entsteht.

Die Reindarstellung des Oxydes zum Zweck der Analyse ist kaum durchführbar, weil bei der Berührung mit Luft weitere Sauerstoffaufnahme erfolgt unter langsamer Entfärbung und schliesslicher Bildung von Molybdaensäure. Wir haben daher den Körper, dessen Molybdaengehalt ja bekannt war, unter Luftabschluss in konzentrierter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Manganosulfat und Schwefelsäure mit Zehntel-Permanganatlösung titriert:

Angewendet	Gebrauchte cc.	gr. Sauerstoff	
gr. $Mo_3Br_4(OH)_2 8H_2O$	$KMnO_4$ Lös.	gefunden	berechnet für $Mo(OH)_3$
1. 0,2190	23,8	0,01904	0,02006
2. 0,3100	35,0	0,0280	0.0284

Diese beiden sehr gut stimmenden Analysen lieferten dasselbe Resultat wie oben angegeben. Die Zersetzung des Bromomolybdaenhydroxydes mit Kalilauge erfolgt also nach der Gleichung:

$$Mo_3Br_4(OH)_2 + 4KOH + 3H_2O =$$
$$3Mo(OH)_3 + 4KBr + 3H$$

Es entsteht nun die Frage, ob überhaupt noch von zweiwertigem Molybdaen die Rede sein kann. Diese Frage ist entschieden zu verneinen. Molybdaenmonoxyd, das in den meisten Lehrbüchern als schwache Base beschrieben wird, existiert überhaupt nicht, und das sogenannte Chlorür, resp. Bromür ist aufzufassen als $Mo_3Cl_4 . Cl_2$, resp. $Mo_3Br_4 . Br_2$, wie Blomstrand ganz richtig annahm. Welche Konstitution das zweiwertige Radikal Mo_3Cl_4 besitzt, dafür fehlt einstweilen jeder Anhaltspunkt; da im Chloromolybdaenchlorid bei allen Reaktionen zwei Chloratome anders reagieren, als die vier übrigen, so hat die Formel

$$\begin{array}{ccccc} Cl_2Mo & - & Mo & - & MoCl_2 \\ & & | & & \\ & & Cl & & Cl \end{array}$$

einige Wahrscheinlichkeit für sich, wo die in der Mitte befindlichen Chloratome in der That eine Sonderstellung einnehmen.

Zum Schluss noch einige Worte über die Analyse der Halogenomolybdaenverbindungen.

Blomstrand und Atterberg oxydierten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Liechti und Kempe glühten im Schwefelwasserstoffstrom, wogen Molybdaen als Bisulfid und fingen die gebildete Halogenwasserstoffsäure in Ammoniak auf. Beide Methoden zur Aufschliessung sind zeitraubend und lästig in der Ausführung. Ich fand ein bedeutend einfacheres und genaueres Verfahren:

Zur Halogenbestimmung wurde mit chlorfreier Kalilauge gekocht, von dem schwarzen Niederschlag abfiltriert und im Filtrat nach Ansäuern mit Salpetersäure das Halogen mit Silbernitrat gefällt.

Zur Molybdaenbestimmung kocht man am besten mit Kalilauge unter Zusatz von Bromwasser. bis Oxydation zu Molybdat eingetreten ist; man leitet dann eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, giesst die Sulfomolybdatlösung in überschüssige 30proc. Salzsäure filtriert das ausgeschiedene Molybdaensulfid in einen Goochtiegel und führt es durch Rösten in Molybdaentrioxyd über.

Die Analyse des kristallisierten Bromomolybdaenhydroxydes nach dieser Methode ergab:

0,5717 gr. gaben 0,1192 H_2O = 20,85%.
0,237 „ „ 0,227 AgBr = 40,76 „ Br.
0,215 „ „ 0,117 MoO_3 = 36,28 „ Mo.

Für $Mo_3Br_4(OH)_2 8H_2O$

Berechnet: Mo 36,64%. Br 40,71%. H_2O 20,61%.
Gefunden: „ 36,28 „ „ 40,76 „ „ 20,85 „

Es bestätigt diese Analyse auch die von Blomstrand angegebene Formel.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer für ihr jederzeit grosses Interesse meinen besten Dank auszusprechen.